

УДК 678.4.023

Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
Т. Н. Кухта, заведующая отделом (РУП «Институт БелНИИС»)

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

Разработан метод определения влияния внутренних напряжений на долговечность покрытий из порошковых красок, основанный на разности значений энергии активации термоокислительной деструкции E_d сшитого пленкообразователя в свободной пленке и пленке, адгезированной на металлической подложке. Показано, что внутренние напряжения в покрытиях из порошковых красок незначительные, т. к. сшитый пленкообразователь, адгезированный на металлической поверхности, не испытывает больших деформаций как в процессе формирования покрытий, так и при их эксплуатации. Понижение значения параметра E_d такими внутренними напряжениями составляет всего лишь 3–7 кДж/моль и мало снижает долговечность покрытий по сравнению с действием факторов климатической камеры УФ-излучения, повышенных температур.

Method for determination of internal stresses influence on durability of powder paint coatings is developed. The method is based on the difference of thermal-oxidative degradation activation energy of cross-linked film-forming material within loose and metal-bedded film. It is shown that powder paint coatings internal stresses are insignificant as metal-bedded cross-linked film-forming material does not take big deformations of coatings in the process of their formation as well as during the usage. Reduction of thermal-oxidative degradation activation energy parameter with such internal stresses is only 3–7 kJ/mol and it does not reduce the coatings durability much.

Введение. Важнейшим эксплуатационным показателем защитных покрытий является их долговечность. При сертификации лакокрасочной продукции долговечность покрытий оценивают по ГОСТ 9.404–91 при длительном воздействии искусственных климатических факторов (УФ-облучения, знакопеременных температур, влаги) без учета влияния внутренних напряжений $\sigma_{вн}$ в защитных покрытиях на их долговечность. Вместе с тем известно [1], что внутренние напряжения могут достигать 8–10 МПа (в покрытиях из органорастворимых нитратцеллюлозных лакокрасочных материалов). Очевидно, что такие большие $\sigma_{вн}$, достигающие 25% от разрывной прочности при растяжении, существенно понижают потенциальный барьер разрыва химических связей в макромолекулах пленкообразователя, а следовательно, и долговечность напряженных покрытий. По своему происхождению внутренние напряжения бывают двух видов: усадочные, возникающие вследствие усадки материала пленки при формировании или эксплуатации покрытия; термические, появляющиеся при изменении температуры в результате несоответствия значений термических коэффициентов линейного расширения материала защищаемой поверхности и полимерной пленки покрытия.

Ранее нами [2–5] предложен и внедрен в систему сертификационных испытаний экспресс-метод определения долговечности изделий из резин и термопластов, основанный на взаимосвязи между долговечностью полимерного материала τ и значением энергии активации его термо-

окислительной деструкции E_d . Многократно было показано, что параметр E_d определяет качество полимерного материала и его долговечность и снижается под воздействием эксплуатационных факторов. Влияние внутренних напряжений не рассматривалось, т. к. изделия из полимеров не имеют адгезионного контакта.

Цель настоящей работы – количественно оценить понижение долговечности покрытий из порошковых красок внутренними напряжениями, уменьшающими потенциальный барьер разрыва химических связей в макромолекулах пленкообразователя.

Основная часть. Объектами исследования служили неадгезированные пленки толщиной 0,3–0,4 мм, шириной (10 ± 2) мм и длиной 100 мм и покрытия на металлической фольге толщиной 0,1 мм, полученные из порошковых красок образцов:

1, 2 – полиэфирного пленкообразователя, отвержденного примидом красного и зеленого цветов соответственно;

3 – полиэфирного пленкообразователя, отвержденного триглицидил изоциануратом (ТГИЦ) зеленого цвета.

Механические испытания проводили на современной разрывной машине Т 2020 DC 10 SH (Alpha Technologies UK).

Температура воздушной среды составляла 18°C, скорость движения верхнего захвата – 10 мм/мин, зажимная длина образцов – 54 мм, количество образцов в выборке – 10.

По диаграммам «Напряжение при растяжении σ (МПа) – деформация при растяжении ε (%)»

с помощью компьютерной программы прибора рассчитывали прочность при разрыве (σ , МПа), относительное удлинение (ϵ , %), модуль упругости Юнга (E , МПа) как среднее арифметическое десяти измерений [6].

Значение энергии активации E_a определяли расчетным методом Бройдо [7] по данным динамической термогравиметрии. Кривые потери массы ТГ и скорости потери массы ДТГ при линейном подъеме температуры со скоростью 5,0°С/мин снимали на термоаналитической системе ТА-4000 модуль ТГ15 Mettler Toledo (Швейцария). Навеска образцов составляла 10 мг. В электропечь подавался воздух со скоростью 200 мл/мин. Метод Бройдо – это метод двойного логарифмирования, основанный на вычислении значения

$$\ln \left[\ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right] \quad (1)$$

где Δm – потеря массы образцом в процентах от массы исходной навески при каждой из 5–7 температур внутри интервала деструкции макромолекул.

Для каждого полимера этот интервал устанавливается экспериментально по кривой ДТГ. Начало этого интервала T_n определяли по пересечению касательных к двум ветвям ДТГ, а конец T_k – по положению пика на кривой ДТГ (рис. 1).

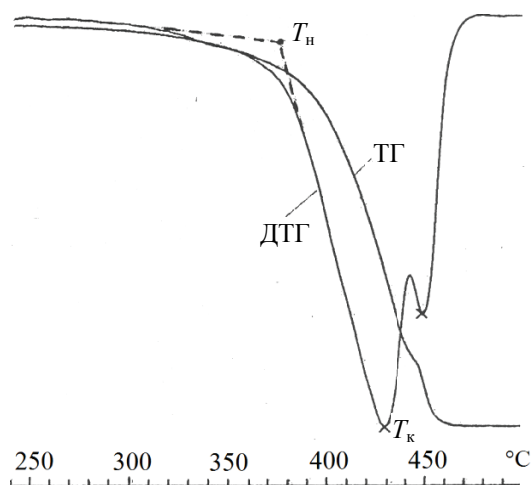


Рис. 1. Кривые ДТГ и ТГ полиэфирных порошковых красок

Таким образом, нами впервые был установлен температурный интервал 380–430°С, в котором определялась E_d для полиэфирных порошковых красок. Далее строили график прямолинейной зависимости (рис. 2), применяя аппроксимацию по методу наименьших квадратов. Вычисляли тангенс угла наклона прямой к оси ординат, а затем значение параметра E_d по формуле (2)

$$E_d = \operatorname{tg} \varphi \cdot R, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \cdot 10^3$ кДж/моль.

Кривые ДСК снимали на термоанализаторе ТА-4000, модуль ДСК30 фирмы Mettler Toledo (Швейцария).

Долговечность покрытий, согласно кинетической теории прочности [8], снижается по экспоненте с ростом внутренних напряжений в покрытиях

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp[(E_d - \gamma \cdot \sigma_{вн}) / R \cdot T], \quad (3)$$

где τ_0 – период колебаний атомов углерода, связанных химически, константа, равная 10–13 с; E_d – потенциальный барьер разрыва химических связей; γ – структурно-чувствительный коэффициент; $\sigma_{вн}$ – внутреннее напряжение в полимерном покрытии; T – температура, К.

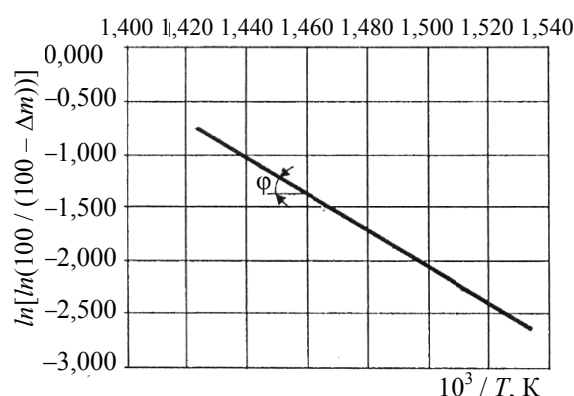


Рис. 2. Пример расчета E_d полиэфирных порошковых красок

Понижение потенциального барьера разрыва химических связей в макромолекулах пленкообразователя E_d на величину $\gamma \cdot \sigma_{вн}$ при деструкции адгезированной пленки на фольге по сравнению с деструкцией свободной пленки обусловлено ослаблением химических связей механическими растягивающими напряжениями (внутренними напряжениями усадочными и термическими). При постоянном значении структурно-чувствительного коэффициента γ у покрытий из порошковых красок понижение E_d согласно формуле (3) пропорционально $\sigma_{вн}$.

Доказательством неизменности коэффициента γ от времени экспозиции при действии искусственных климатических факторов на пленки из порошковых полиэфирных красок, отвержденных примидом и ТГИЦ, служит симбатность изменений прочности на разрыв $\sigma_{вн}$ и параметра E_d от времени экспозиции в климатической камере (рис. 3).

Поскольку σ и E_d связаны уравнением (4), то при постоянстве структуры пленок должны соблюдаться при любом времени экспозиции равенства

$$\sigma_0 / \sigma_n = E_{d(0)} / E_{d(n)}, \quad (4)$$

где n – число циклов воздействия на пленки в климатической камере (табл. 1).

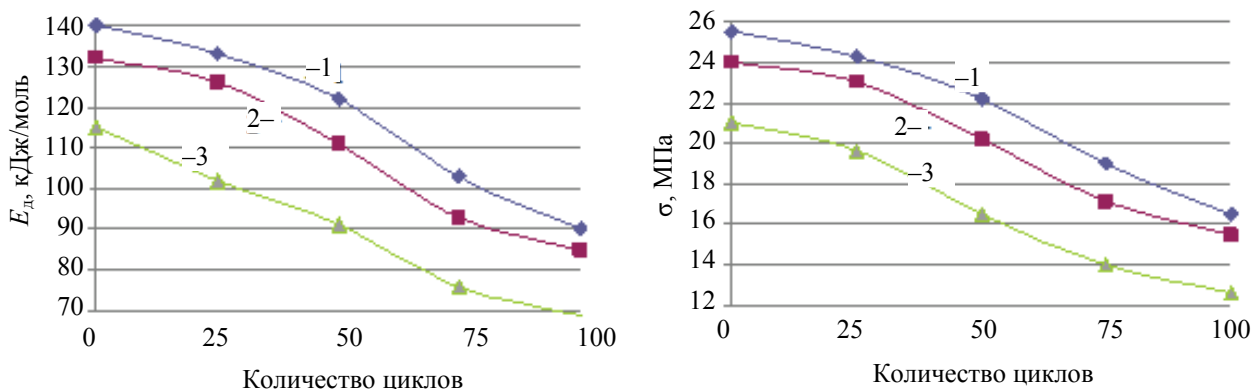


Рис. 3. Изменения прочности на разрыв и энергии активации термоокислительной деструкции неадгезированных пленок в процессе экспозиции в климатической камере. Номера кривых соответствуют номерам образцов

Нами экспериментально установлено (табл. 2), что неадгезированные (свободные) пленки (образцы 1–3) деструктируют со значениями параметра E_d 140, 132, и 115 кДж/моль соответственно, в то время как адгезированные на стальной фольге – с несколько меньшими значениями: 137, 128 и 108 кДж/моль. Таким образом, понижение энергии активации термоокислительной деструкции пленок из порошковых полиэфирных красок внутренними напряжениями небольшое и составляет 3, 4 и 7 кДж/моль для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Это обусловлено незначительными внутренними напряжениями в покрытиях из порошковых красок. В процессе формирования покрытий из порошковых красок олигомерные макромолекулы пленкообразователя, находясь непосредственно на защищаемой поверхности, сшиваются молекулами отвердителя в пространственную мало деформируемую сетку. В результате покрытие усаживается незначительно, а усадочные внутренние напряжения $\sigma_{вн(у)}$ невелики:

$$\Delta\sigma_{вн(у)} = \Delta\epsilon \cdot E / (1 - \mu), \quad (5)$$

где $\Delta\epsilon$ – усадочная деформация; E – модуль упругости пленки; μ – коэффициент Пуассона. Термические внутренние напряжения $\sigma_{вн(т)}$, возникающие при быстром нагревании или

охлаждении покрытий в пределах температур ΔT , определяются по уравнению [1]

$$\sigma_{вн(т)} = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T \cdot E / (1 - \mu), \quad (6)$$

где α_1 , α_2 – термические коэффициенты линейного расширения материалов защитной пленки и защищаемой поверхности соответственно; $\Delta T = T_c - T_3$, T_c , T_3 – температуры стеклования и эксплуатации соответственно.

Поскольку T_c пленок составляет 62–76°C, а средняя T_3 – 40–70°C, то ΔT невелико. Коэффициенты линейного термического расширения стали и сшитой пленки также близки. В результате $\sigma_{вн(т)}$ небольшие и не вызывают существенного снижения параметра E_d и, как следствие, долговечности покрытий из порошковых красок. Например, долговечность покрытия (образец 1), рассчитанная экспресс-методом [6] без учета внутренних напряжений при постоянно действующей температуре 40°C, составляет

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 74 - 0,090} \cdot e^{74/2,601}] = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-8,726} \cdot 2,27 \cdot 10^{+12,0}] = 11,7 \text{ лет},$$

в то время как с учетом внутренних напряжений

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 77 - 0,090} \cdot e^{77/2,601}] = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-9,076} \cdot 7,19 \cdot 10^{+12,0}] = 16,5 \text{ лет}.$$

Таблица 1

Экспериментальные данные, подтверждающие неизменность структуры пленок из порошковых красок при их экспозиции в климатической камере

Номер образца	Число циклов									
	0		25		50		75		100	
	σ	E_d	σ	E_d	σ	E_d	σ	E_d	σ	E_d
1	25,5	140	24,3	133	22,2	122	19,0	103	16,5	90
2	24,0	132	23,0	126	20,2	111	17,1	93	15,5	85
3	21,0	115	19,6	102	16,5	91	14,0	76	12,6	69

Таблица 2

Исходные данные ТГА и результаты расчета параметра E_d свободных пленок и адгезированных покрытий из порошковых полиэфирных красок

Образец 1			Образец 2			Образец 3		
$T, ^\circ\text{C}$	$m, \%$	$E_{\text{д}}, \text{кДж/моль}$	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \%$	$E_{\text{д}}, \text{кДж/моль}$	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \%$	$E_{\text{д}}, \text{кДж/моль}$
неадгезированные пленки								
375	92,13	140	381	91,04	132	377	90,84	115
385	89,85		391	88,51		387	87,19	
395	86,44		401	84,69		397	83,00	
405	81,66		411	79,27		407	76,98	
415	75,47		421	71,82		417	70,75	
425	58,17		431	58,09		427	64,75	
покрытия по металлу								
373	93,36	137	381	92,63	128	374	91,95	108
383	92,26		391	90,04		384	89,68	
393	89,62		401	86,60		394	86,31	
403	85,37		411	81,64		404	82,23	
413	78,10		421	75,06		414	77,74	
423	64,87		431	66,66		424	69,78	

Оценку влияния различных эксплуатационных факторов на снижение долговечности покрытий из полиэфирных порошковых красок, отвержденных примидом можно оценить следующим образом. Согласно [6, 9] основными разрушающими факторами защитных покрытий, снижающими потенциальный барьер разрыва химических связей E_d пленкообразователя, являются: $\Delta E^{\text{клим}}$ – снижение E_d в результате экспозиции в климатической камере; $\Delta E^{\text{УФ}}$ – снижение E_d внутренними напряжениями в покрытиях; $\Delta E^{\text{мех.возд}}$ – снижение E_d в результате статических и динамических нагрузок на покрытия. Были получены следующие значения разрушающих факторов: $\Delta E^{\text{клим}} = 50 \text{ кДж/моль}$; $\Delta E^{\text{УФ}} = 10 \text{ кДж/моль}$; $\Delta E^{\text{вн.напр}} = 3 \text{ кДж/моль}$; $\Delta E^{\text{мех.возд}} = 3 \text{ кДж/моль}$.

Если исключить все разрушающие факторы, кроме температуры, $E_{\text{расч}}$, определяющее долговечность материала, составит

$$E_{\text{расч}} = E_d = 140 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда при средней температуре эксплуатации покрытий 40°C их долговечность составит

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 140 - 0,090} \cdot e^{140/2,601}] = 242 \text{ года}.$$

Долговечность покрытий с учетом воздействия климатических факторов определяется значением

$$E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E^{\text{клим}} = 140 - 50 = 90 \text{ кДж/моль}$$

и составляет при 40°C

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 90 - 0,090} \cdot e^{90/2,601}] = 75 \text{ лет}.$$

Отсюда снижение долговечности за счет воздействия на покрытия климатических факторов составит

$$\frac{242 - 75}{242} \cdot 100 = 69\%.$$

Аналогично проводится учет воздействия на покрытия УФ-излучения

$$E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E^{\text{клим}} - \Delta E^{\text{УФ}} = 140 - 50 - 10 = 80 \text{ кДж/моль};$$

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 80 - 0,090} \cdot e^{80/2,601}] = 23 \text{ года}.$$

Падение долговечности за счет климатических факторов и УФ-излучения составляет

$$242 - 23 = 219 \text{ лет (90,5\%)}.$$

Следовательно, УФ-излучение снижает долговечность покрытий на $90,5 - 69,0 = 21,5\%$.

Снижение долговечности покрытий внутренними напряжениями учитывается следующим значением расчетной энергии активации деструкции пленкообразователя

$$E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E^{\text{клим}} - \Delta E^{\text{УФ}} - \Delta E^{\text{вн.напр}} = 140 - 50 - 10 - 3 = 77 \text{ кДж/моль}.$$

Долговечность покрытий с учетом климатических факторов, УФ-излучения и внутренних напряжений составляет

$$\tau_{40^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 77 - 0,090} \cdot e^{77/2,601}] = 16,4 \text{ года}.$$

Снижение долговечности покрытий за счет этих трех факторов равно

$$242 - 16,4 = 225,6 \text{ лет (93,2\%),}$$

а за счет внутренних напряжений всего лишь

$$93,2 - 90,5 = 2,7\%.$$

Таким образом, при постоянной средней температуре (40°C) покрытий из порошковых полиэфирных красок, отвержденных примидом, климатические факторы понижают их долговечность на 69%, УФ-излучение – на 21,5%, а внутренние напряжения – только на 2,7%.

Однако главным разрушающим фактором защитных покрытий из порошковых красок является тепловое старение пленкообразователей.

Так, долговечность покрытий, подвергнутых одновременному постоянному воздействию климатических факторов, УФ-излучения и внутренних напряжений, при 40°C составляет 16,4 года, а при 20°C

$$\tau_{20^\circ\text{C}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot [10^{-0,1167 \cdot 77 - 0,090} \cdot e^{77/2,435}] = \\ = 123 \text{ года.}$$

Заключение. Проведена оценка влияния на долговечность покрытий из порошковых полиэфирных красок внутренних напряжений в сравнении с другими разрушающими факторами при их эксплуатации. Показано, что трехмерная сетчатая структура таких покрытий препятствует развитию в них значительных усадочных и термических напряжений, и как следствие, понижению долговечности покрытий. Установлено, что основная роль в разрушении защитных покрытий принадлежит температуре покрытий, и искусственным климатическим факторам, моделирующим условия эксплуатации покрытий в умеренно-холодном климате и искусственному фото-старению светом, имитирующим излучение солнца.

Литература

1. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий: учеб. пособие для студентов вузов. Минск: БГТУ, 2004. 314 с.
2. Способ определения долговечности эластомеров: пат. 1791753 СССР, МКИ G01N318, G01N1700. № 4843144/08 ; заявл. 26.09.90 ; опубл. 30.01.93 // Бюл. № 4. 8 с.
3. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. Введ. 01.01.03. Минск: Минстройархитектуры, 2002. 11 с.
4. Прокопчук Н. Р. Полимерные материалы с повышенной устойчивостью к энергетическим и химическим воздействиям. Первый съезд ученых Республики Беларусь: сб. материалов, Минск, 1–2 нояб. 2007 г. Минск, 2007. С. 349–359.
5. Прокопчук Н. Р. Оценка долговечности полимерных изделий // Стандартизация. 2008. № 1. С. 41–45.
6. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Климатическая стойкость покрытий из порошковых полиэфирных красок // Материалы. Технологии. Инструменты. 2013. Т. 18, № 4. С. 76–84.
7. Broido A., Simple A. Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data // J. Polymer. Sci. Part A-2. 1969. Vol. 7. No. 10. P. 1761–1773.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
9. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Экспресс-метод оценки долговечности покрытий из порошковых красок // Известия НАНБ. Серия физико-технических наук. 2014. № 1. С. 20–24.

Поступила 21.02.2014